

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl ungungsschrift  
⑩ DE 43 00 660 A 1

⑤1 Int. Cl.5:  
C 07 C 309/17  
C 11 D 1/28

②1 Aktenzeichen: P 43 00 660.4  
②2 Anmeldetag: 13. 1. 93  
②3 Offenlegungstag: 14. 7. 94

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Poly, Wolfgang, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Breucker,  
Christoph, Dr., 5657 Haan, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Sulfofettsäure-Disalz-Pasten

⑤7 Disalz-Pasten, insbesondere hochkonzentrierte Disalz-Pasten, die fließfähig sind, ohne zusätzliche Komponenten zur Verbesserung der Fließfähigkeit enthalten und das Disalz als alleiniges Tensid enthalten, lassen sich durch Sulfierung von Fettsäuren, partielle Neutralisation der sauren  $\alpha$ -Sulfofettsäure zum  $\alpha$ -Sulfofettsäure-Monosalz und anschließende Sprühneutralisation herstellen. Die hellfarbigen Pasten weisen vorteilhafterweise Disalz in Mengen bis 65 Gew.-% auf.

DE 43 00 660 A 1

DE 43 00 660 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter und fließfähiger  $\alpha$ -Sulf fettsäure-Disalz-Pasten.

Die Sulfurierung organischer Säuren oder Alkohole zur Herstellung von Aniontensiden ist seit langer Zeit bekannt. Als Sulfierreagenzien können beispielsweise Chlorsulfonsäure, Schwefeltrioxid oder konzentrierte Schwefelsäure (Oleum) eingesetzt werden. Beispiele für verschiedene Sulfierverfahren sind beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung 40 35 935 offenbart. Allen Verfahren ist dabei gemeinsam, daß zunächst Säuren erhalten werden, die neutralisiert werden müssen. Neutralisationsreaktionen von Sulfonsäuren sind spontan ablaufende Reaktionen. Probleme bei der Reaktionsführung können dabei dann entstehen, wenn die Reaktanten, d. h. Säuren und Laugen, nicht miteinander mischbar sind und/oder wenn das entstehende Neutralisationsprodukt ein fester oder pastenförmiger Stoff ist. In diesen Fällen wird die Güte der Neutralisation von der Intensität der Reaktantenvermischung und/oder der Durchmischung des Reaktionsgemisches bestimmt.

Die Neutralisation von Sulfonsäuren zu waschaktiven Sulfaten oder Sulfonaten erfolgt großtechnisch diskontinuierlich in Neutralisationskesseln oder kontinuierlich in Umwälzkreisläufen. Im letzteren Fall wird die Sulfonsäure zusammen mit der Lauge unter intensiver Vermischung durch Rührer, Zentrifugalpumpen und statische und/oder dynamische Mischelemente in bereits neutralisiertes Produkt eingegeben. Zur Abfuhr der freiwerdenden Reaktionswärme sind sowohl bei diskontinuierlicher als auch bei kontinuierlicher Fahrweise Wärmeaustauschelemente notwendig, um Produktüberhitzungen zu vermeiden. Dieses Verfahren zur Neutralisation von Sulfonsäuren läßt den Einsatz hochkonzentrierter Laugen aber nicht zu, da das Reaktions- bzw. Neutralisationsprodukt mit zunehmendem Gehalt an waschaktiver Substanz immer viskoser und schließlich pastenförmig wird. Ab einem bestimmten Gehalt, der abhängig ist von der Art des entstehenden Sulfonats, sind die Mischungen kaum noch pumpbar, eine gleichmäßige Ver- und Durchmischung des Reaktionsgemisches ist nicht mehr gewährleistet und die sichere Abfuhr der Reaktionswärme nicht mehr beherrschbar.

Aus der europäischen Patentanmeldung 83 122 ist ein Verfahren zur Sprühneutralisation bekannt, wobei zwei Reaktantenströme, bestehend jeweils aus Säure und Lauge, und unabhängig davon ein Gasstrom einer Sprühdüse zugeführt werden. Die Neutralisationsreaktion zwischen den versprühten Produkten erfolgt dabei nach dem Verlassen der Düse. Das Verfahren kann jedoch nur innerhalb enger Verfahrensparameter betrieben werden, wenn ein hoher Neutralisationsgrad erreicht und ein Verstopfen der Düsen verhindert werden soll. Die europäische Patentanmeldung 319 819 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Aniontensidpasten durch Sprühneutralisation, wobei ein Verstopfen der Sprüheinrichtung vermieden wird. Dabei werden die getrennten Reaktantenströme, gegebenenfalls nach Erwärmen, jeweils mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt, anschließend zusammengeführt und schließlich durch die Sprüheinrichtung mit einer bestimmten Geschwindigkeit gepreßt, wobei die Massen von Reaktanten und gasförmigem Medium in einem bestimmten Verhältnis stehen.

Es ist bekannt, daß  $\alpha$ -Sulfofettsäure-Disalze, insbesondere Disalze auf Basis von Fettsäuren einer Kettenlänge von 16 bis 18 Kohlenstoffatomen sich durch gute waschtechnische Eigenschaften auszeichnen. Hierzu sei insbesondere auf die europäischen Patentanmeldungen 112 291 und 112 292 verwiesen. Es bestand daher bereits seit längerer Zeit ein Bedarf an konzentrierten und fließfähigen  $\alpha$ -Sulfofettsäure-Disalz-Pasten. Die Herstellung von  $\alpha$ -Sulfofettsäure-Disalzen, im folgenden kurz Disalze genannt, durch Sulfurierung von Fettsäuren ist an sich literaturbekannt. Nach dem bisherigen Stand der Technik waren diese jedoch in konzentrierter Form nicht ohne weiteres zugänglich, da die bei einer technischen Sulfurierung gesättigter Fettsäuren nach partieller oder vollständiger Neutralisation anfallenden wäßrigen Mono- und/oder Disalzpasten oberhalb einer Konzentration von etwa 20 bis 30 Gew.-% bzw. knapp oberhalb von 30 Gew.-% außerordentlich viskos sind und sich nicht mehr pumpen lassen. Die deutsche Patentanmeldung 40 35 935 schlägt deshalb vor, während der Neutralisation der sauren  $\alpha$ -Sulfofettsäuren Tenside zur Verbesserung der Fließfähigkeit der Dispersionen hinzuzudosieren.

Ebenso ist bereits aus der deutschen Patentanmeldung 40 35 935 bekannt, daß konzentrierte und fließfähige Disalz-Pasten ohne die Zugabe weiterer Tenside erhalten werden können, wenn sehr feinteiliges und wasserfreies Disalz-Pulver in Wasser eingetragen wird. Die Herstellung des wasserfreien Disalz-Pulvers an sich ist jedoch bereits recht aufwendig. So kann es beispielsweise durch ein physikalisches Trennverfahren wie Kristallisation, Eindampfen, Zentrifugation oder Filtration erhalten werden. Eine großtechnische Herstellung konzentrierter Disalz-Pasten nach diesen Verfahren wäre demnach zeit- und kostenintensiv.

Weiterhin wurde beobachtet, daß frisch hergestellte saure  $\alpha$ -Sulfofettsäuren nicht lagerstabil sind und Schwefeldioxid enthalten, wodurch die Handhabung erschwert und sogar Transportgefäße aus Edelstahl beschädigt werden.

Die Aufgabe der Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren zur Herstellung von Disalz-Pasten, insbesondere von hochkonzentrierten Disalz-Pasten zu entwickeln, wobei diese Pasten fließfähig sind, ohne zusätzliche Komponenten zur Verbesserung der Fließfähigkeit zu enthalten. Des weiteren sollten diese Pasten nach einem Verfahren hergestellt werden, das die oben angegebenen Nachteile bezüglich der erschwerten Handhabbarkeit und der Korrosion von Edelstahlgefäßen ausschließt.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung einer Paste, welche  $\alpha$ -Sulfofettsäure-Disalz als alleiniges Tensid enthält, wobei Fettsäure sulfuriert, die saure  $\alpha$ -Sulfofettsäure partiell zum  $\alpha$ -Sulfofettsäure-Monosalz neutralisiert und anschließend durch Sprühneutralisation in das Disalz überführt wird.

Als Ausgangsstoffe für die Sulfurierung dient dabei eine Fettsäure einer Kettenlänge zwischen 8 und 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, vorzugsweise zwischen 16 und 18 Kohlenstoffatomen, oder eine Mischung aus Fettsäuren dieser Kettenlänge, insbesondere eine Mischung aus  $C_{16}$ — $C_{18}$ -Fettsäuren. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um technische Fettsäuregemische.

wie K. kos-, Palmkern- oder Talgfettsäuregemische, wobei auch ungesättigte Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen vorhanden sein können. Falls als Ausgangsstoff jedoch ein technisches Fettsäuregemisch mit höheren Anteilen an ungesättigten Fettsäuren eingesetzt wird, so ist es aus Gründen höherer Farbwerte bevorzugt, daß die eingesetzte Fettsäure bzw. das eingesetzte Fettsäuregemisch auf Iodzahlen von maximal 0,5, vorzugsweise von maximal 0,2 und insbesondere von maximal 0,1 nachgehärtet ist. Aus demselben Grund ist es möglich, Fettsäuren oder Fettsäuregemische einzusetzen, welche zusätzlich über Borsäure oder andere Bor-De-  
rivatsäure destilliert wurden.

Die Sulfurierung kann im Prinzip nach allen bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt ist es jedoch, die Sulfurierung in einem Fallfilmreaktor und mit Schwefeltrioxid als Sulfurierungsreagenz durchzuführen. Ein derartiges Verfahren wird beispielsweise ausführlich in der deutschen Patentanmeldung 40 35 935 beschrieben. Auf diese Weise lassen sich Sulfiergrade zwischen 80 und 95% einstellen.

Die sauren Sulfierprodukte werden nun nicht vollständig zum Disalz, sondern in bekannter Weise nur partiell zum  $\alpha$ -Sulfofettsäure-Monosalz neutralisiert. Dabei wird das Neutralisationsmittel in den Mengen eingesetzt, daß eine Überführung der Sulfonsäuregruppe ins Sulfonat gewährleistet ist, die Carbonsäuregruppe jedoch nicht oder nur partiell, insbesondere in nicht wesentlichen Mengen neutralisiert wird. Als Neutralisationsmittel eignen sich dabei Ammoniak, organische Basen wie Amine, insbesondere jedoch Alkali- und Erdalkalihydroxide sowie Alkalicarbonat und Alkalibicarbonat. Insbesondere ist es bevorzugt, die Neutralisationsmittel in Form wäßriger Lösungen einzusetzen. Dabei sind konzentrierte Natronlaugen und Kalilaugen besonders bevorzugt. Ebenso ist es möglich, als Neutralisationsmittel Hypochlorite des Natriums oder des Kaliums, vorzugsweise in wäßriger Lösung bzw. Suspension, einzusetzen. Dadurch kann gleichzeitig eine erwünschte Bleichwirkung der Produkte erzielt werden. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, die Monosalz-Pasten erst nach ihrer Herstellung mit Bleichmitteln zu versetzen. Dabei ist es bevorzugt, das Monosalz mit einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung, Perboratmonohydrat, Perborattetrahydrat oder Hypochlorit, vorzugsweise mit einer konzentrierten wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung zu bleichen.

Die nach diesen bekannten Verfahren herstellbaren Monosalz-Pasten sind bekannterweise nur bis zu Konzentrationen zwischen 20 bis etwa 30 Gew.-% bzw. knapp darüber fließ- und pumpfähig. Sie besitzen jedoch den Vorteil, daß sie im Gegensatz zu den sauren  $\alpha$ -Sulfofettsäuren lagerstabil und problemlos handhabbar sind. Ebenso erfolgt keine Korrosion von Edelstahlgefäßen.

Erfindungsgemäß erfolgt anschließend die Überführung der relativ niedrigkonzentrierten Monosalz-Pasten in hochkonzentrierte Disalz-Pasten mittels Sprühneutralisation. Diese kann wiederum nach dem Stand der Technik, beispielsweise gemäß der Lehre der europäischen Patentanmeldung 319 819, erfolgen. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, die Neutralisation mit den bereits auch bei der partiellen Neutralisation zu den Monosalz-Pasten angegebenen konzentrierten wäßrigen alkalischen Lösungen, beispielsweise mit einer etwa 50 bis 60 Gew.-%igen wäßrigen Natronlauge oder Kalilauge, durchzuführen. Als gasförmiges Medium eignen sich insbesondere gegenüber den Ausgangsstoffen und Endprodukten chemisch inerte Gase wie Luft, Stickstoff und Wasserdampf. Wasserdampf wird insbesondere dann eingesetzt, wenn die Ausgangsstoffe oder zumindest einer der Ausgangsstoffe vor der Zusammenführung erwärmt werden sollen bzw. werden soll. Durch die Zugabe eines gasförmigen Mediums in die Ströme der Ausgangsstoffe vor deren Zusammenführung ist das Verfahren unabhängig vom Typ und der Konstruktion der jeweils verwendeten Sprühdüsen. Zur Beschreibung geeigneter Sprühdüsen wird ausdrücklich auf die Offenbarung der europäischen Patentanmeldung 319 819 verwiesen. Vorteilhaft ist dabei der Einsatz von sogenannten Mehrstoff-Düsen, beispielsweise 2-Stoff-Düsen, 3-Stoff-Düsen und insbesondere auch von 4-Stoff-Düsen. Die Dimensionierung der Düsenöffnung ist dabei abhängig vom jeweils gewünschten Durchsatz.

Eine gezielte Regelung des pH-Werts des Produkts wird durch die sehr geringen Mengen und Verweilzeiten des Monosalzes und des Neutralisationsmittels in der Düse sowie durch die starke Abhängigkeit des pH-Werts von dem Massenverhältnis zwischen Monosalz und Neutralisationsmittel, das vorzugsweise aus einer konzentrierten alkalischen Lösung besteht, erschwert. Um eine vollständige Überführung des Monosalzes in das Disalz sicherzustellen, ist daher bevorzugt, die Sprühneutralisation mit einem Überschuß des Neutralisationsmittels durchzuführen. Dabei ist weiterhin bevorzugt, daß der Sulfiergrad vor und nach der Sprühneutralisation (im Rahmen der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode) in etwa konstant bleibt.

Die auf diese Weise hergestellten  $\alpha$ -Sulfofettsäure-Disalz-Pasten enthalten das Disalz in Mengen oberhalb 30 Gew.-% und sind auch bei Raumtemperatur fließ- und pumpfähig, obwohl sie keine weiteren Hilfsmittel insbesondere keine weiteren Tenside zur Verbesserung der Fließfähigkeit der Pasten, also das Disalz als alleiniges Tensid enthalten. Dabei weisen die Pasten vorteilhafterweise das Disalz in Mengen von 35 bis 65 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 40 bis 60 Gew.-% auf. Insbesondere sind Pasten bevorzugt, die einen Überschuß an alkalischen Substanzen enthalten. Dabei ist es von besonderem Vorteil, wenn der Alkali-Überschuß so eingestellt ist, daß eine wäßrige Lösung der Paste, die 1 Gew.-% des Disalzes enthält, bei Temperaturen zwischen 20 und 25°C einen pH-Wert zwischen 9 und 13, insbesondere zwischen 9,5 und 12,5 aufweist. Die Pasten besitzen auch ohne die Zugabe von Bleichmitteln eine helle Farbe. Es sind jedoch solche Pasten bevorzugt, zu deren Herstellung gebleichtes Monosalz eingesetzt wurde.

#### Beispiele

In einem kontinuierlich arbeitenden Fallfilmreaktor (Fa. Lurgi) wurde Talgfettsäure (Iodzahl 0,2; Säurezahl 205; C-Kettenverteilung: C<sub>12</sub> = 0,1%, C<sub>14</sub> = 2,0%, C<sub>15</sub> = 0,6%, C<sub>16</sub> = 27,3%, C<sub>17</sub> = 1,2%, C<sub>18</sub> = 66,8%, C<sub>20</sub> = 2,3%, C<sub>22</sub> = 0,3%; über Borsäure destilliert) mit einem molaren Schwefeltrioxidüberschuß von 20% bei den folgenden Versuchsparametern sulfuriert:

- 41,2 kg (150 Mol) Talgfettsäure pro Stunde
- 14,4 kg (180 Mol) Schwefeltrioxid pro Stunde,
- Reaktor-Temperatur: 95°C,
- zweistufige Begasung (5 V L-% Schwefeltrioxid in Luft),
- Nachreaktionszeit: 25 Minuten bei 90°C in einer Verweilzeitschlange,
- kontinuierliche Neutralisation der Sulfonsäuregruppe mit einer molaren Menge einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Natronlauge bei einer maximalen Temperatur von 74°C.

Die ungebleichte Monosalz-Paste M1 besaß einen Gehalt an Monosalz von 31,8 Gew.-%, der Sulfiergrad betrug 89,9%, der Gehalt an unsulfierten Anteilen lag bei 2,6 Gew.-%, der Gehalt an Natriumsulfat bei 3,0 Gew.-%.

Bleichen der Monosalz-Paste M1 mit Wasserstoffperoxid führte zu einer Monosalz-Paste M2 mit einem Gehalt an Monosalz von 26,6 Gew.-%. Der Sulfiergrad betrug 90,7%; der Gehalt an unsulfierten Anteilen lag bei 1,99 Gew.-%, der Gehalt an Natriumsulfat bei 2,7 Gew.-%.

Die Sprühneutralisation der Pasten M1 und M2 wurde nach dem in der europäischen Patentanmeldung 319 819 ausführlich beschriebenen Verfahren durchgeführt. Dabei kamen zum Einsatz:

60 kg/h M1 bzw. M2; T = 50°C

50 Gew.-%ige wäßrige Natronlauge; T = 50°C

4-Stoff-Düse, 4 mm Durchmesser

Sprühdruck: 8 m<sup>3</sup> Stickstoff pro Stunde.

Es wurden aus der ungebleichten Paste M1 die Disalz-Pasten D1/1 und D1/2 mit jeweils unterschiedlichem Alkali-Überschuß und aus der gebleichten Paste M2 die Disalz-Pasten D2/1 und D2/2; wiederum jeweils mit unterschiedlichem Alkali-Überschuß erhalten. Die Pasten D1/1 bis D2/2 wiesen einen Aktivsubstanzgehalt (bestimmt nach Epton) zwischen 47 und 55 Gew.-% auf.

Gehalt in Gew.-% an:	Disalz-Pasten			
	D1/1	D1/2	D2/1	D2/2
Disalz	47,5	54,7	46,2	53,7
unsulfierte Anteile	3,78	3,49	3,92	4,52
Natriumsulfat	4,3	5,3	7,0	7,1
Sulfiergrad in %	89,6	91,5	89,0	89,1
pH-Wert (1 %ige wäßrige Lösung Disalz, 20 °C)	12,5	9,5	12,1	11,7

Die gemessenen Schwankungen des Sulfiergrads liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Paste, enthaltend  $\alpha$ -Sulfofettsäure-Disalz als alleiniges Tensid, dadurch gekennzeichnet, daß Fettsäure sulfiert, die saure  $\alpha$ -Sulfofettsäure partiell zum  $\alpha$ -Sulfofettsäure-Monosalz neutralisiert und anschließend durch Sprühneutralisation in das Disalz überführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Fettsäure einer Kettenlänge zwischen 8 und 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zwischen 16 und 18 Kohlenstoffatomen, oder eine Mischung aus Fettsäuren dieser Kettenlänge, insbesondere eine Mischung aus C<sub>16</sub>—C<sub>18</sub>-Fettsäuren eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Fettsäure bzw. das eingesetzte Fettsäuregemisch auf Iodzahlen von maximal 0,5, vorzugsweise von maximal 0,2 und insbesondere von maximal 0,1 nachgehärtet ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die partielle Neutralisation zum Monosalz mit Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden, Alkalicarbonat und/oder Alkalibicarbonat, wobei die Neutralisationsmittel vorzugsweise in Form wäßriger Lösungen eingesetzt werden, und insbesondere mit einer konzentrierten Natronlauge oder Kalilauge erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Monosalz mit einer

wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung, Perboratmonohydrat, Perborattetrahydrat oder Hypochlorit, vorzugsweise mit einer konzentrierten wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung gebleicht wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisation zum Disalz während der Sprühneutralisation mit einer wäßrigen Alkalilösung, vorzugsweise einer konzentrierten wäßrigen Natronlauge oder Kalilauge, erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Sulfergrad vor und nach der Sprühneutralisation in etwa konstant bleibt.

8. Paste, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das  $\alpha$ -Sulfofettsäure-Disalz als alleiniges Tensid in Mengen oberhalb 30 Gew.-% in der Paste enthalten ist.

9. Paste nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Disalz in Mengen von 35 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 40 bis 60 Gew.-% in der Paste enthalten ist.

10. Paste nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung der Paste, enthaltend 1 Gew.-% Disalz, bei Temperaturen zwischen 20 und 25° C einen pH-Wert zwischen 9 und 13, vorzugsweise zwischen 9,5 und 12,5, aufweist.

11. Paste nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie Disalz enthält, das aus gebleichtem Monosalz hergestellt wurde.

5

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -